

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168323

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl. C08L 95/00
C08J 3/24
C08L 53/02
C08L101/00

(21)Application number : 08-352154

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA
CENTER
MITSUBISHI OIL CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.1996

(72)Inventor : MUROGA GORO
NAKAMURA YOSHIKAZU
OKAMOTO NAOKI
HIRASAWA YOSHIAKI

(54) MODIFIED ASPHALT AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an asphalt having more modification effect than the prior arts by using a softer type polymeric material compatible with an asphalt in a smaller quantity.

SOLUTION: This asphalt is obtained by blending (C) 0.01-1.0 pt.wt. of sulfur with 100 pts.wt. of a mixture of (A) an asphalt and (B) a polymeric material having an unsaturated bond at 120-180° C, wherein the component B is preferably a styrene-butadiene-styrene block copolymer or a styrene-isoprene-styrene block copolymer, especially having a polystyrene content of 10-40wt.% while as the component C is preferably used e.g. powder of solid sulfur.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2892998

[Date of registration] 26.02.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168323

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L 95/00		C 0 8 L 95/00	
C 0 8 J 3/24	C F J	C 0 8 J 3/24	C F J
C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 53/02	
101/00		101/00	

審査請求 有 請求項の数 7 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-352154	(71) 出願人	590000455 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区虎ノ門四丁目3番9号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月12日	(71) 出願人	000005991 三菱石油株式会社 東京都港区虎ノ門一丁目2番6号
		(72) 発明者	室賀 五郎 東京都江戸川区西小岩1の6の4
		(72) 発明者	中村 好和 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾6-6-A-605
		(74) 代理人	弁理士 坂口 信昭
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 改質アスファルト及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】改質アスファルトの製造に際して、改質材の改質効果を飛躍的に向上した低コスト改質アスファルト及びその製造方法を提供する。

【解決手段】アスファルトと不飽和結合を有する高分子物質の混合物100重量部に対して、温度120℃～180℃において、0.01～1.0重量部の硫黄を添加する事によって改質効果を飛躍的に向上する。

【効果】一例として、改質効果を改質アスファルトのタフネス、テナシティ値で比較すると、本発明を実施した場合、改質材の混合量を4分の1から5分に1に減少して、本発明によらない場合と同等のタフネス、テナシティ値を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アスファルトと不飽和結合を有する高分子物質の混合物に硫黄を反応させることにより得られる改質アスファルト。

【請求項2】アスファルト中に硫黄と不飽和結合を有する高分子物質の反応成分を含有する改質アスファルト。

【請求項3】高分子物質が、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体(SBS)、またはスチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)であることを特徴とする請求項1又は2に記載する改質アスファルト。

【請求項4】SBSまたはSISがポリスチレン含有率10～40重量%であることを特徴とする請求項3に記載する改質アスファルト。

【請求項5】アスファルトと不飽和結合を有する高分子物質の混合物100重量部に対して、温度120℃～180℃において、0.01～1.0重量部の硫黄を添加することを特徴とする改質アスファルトの製造方法。

【請求項6】高分子物質がSBSまたはSISであることを特徴とする請求項5に記載する改質アスファルトの製造方法。

【請求項7】SBSまたはSISがポリスチレン含有率10～40重量%であることを特徴とする請求項6に記載する改質アスファルトの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として道路舗装に使用される改質アスファルト及びその製造方法に関するものである。

【0002】さらに詳しくは、アスファルトの耐流動性を改良し、タフネス、テナシティ値を向上した改質アスファルト及びその製造方法に関するものである。

【0003】

【従来の技術】アスファルト舗装は、適当な粒度分布を有する碎石、砂等の混合物に、バインダーとして、一般的には、針入度40～100のストレートアスファルトを加熱状態で混合して製造した、いわゆるアスファルト混合物を敷き均し、ローラーで転圧して施工されている。

【0004】しかるに近年、交通量の増加、特に大型重量車両の交通量の増加により、アスファルト舗装道路にとって、その使用状況はかなり過酷なものとなっている。特に夏期において、アスファルト舗装道路面の流動によるわだち掘れ現象が頻発している。アスファルト舗装のわだち掘れは、車の乗り心地を悪くするだけでなく、ハンドルの操作性を低下させ、また、わだち掘れ部分における降雨時の滞水がスリップの原因となり、交通安全上大きな問題となっている。

【0005】わだち掘れ対策としては、アスファルトの軟化点を向上させ舗装の耐流動性を向上させると同時

に、アスファルトの骨材に対する把握力や靱性を向上させる必要がある。そのためアスファルトの改質材を添加し、これらの性質を改良したいわゆる改質アスファルトを使用するケースが増加している。

【0006】骨材把握性能に関するアスファルトの性質として、タフネス、テナシティがある。これは定められた条件において引張り試験を行った時に破断に至るまでの吸収エネルギーといえるものであり、この値が大きいほど骨材把握性能が優れているといえる。またこれはアスファルトの骨材への接着性と靱性に密接に関係していると考えられる。

【0007】また近年、雨天時の交通安全や交通騒音の低減を目的として、排水性舗装が多く用いられるようになった。排水性舗装は、骨材粒度にギャップを持たせて、舗装体の空隙率を20%前後に高めたもので、これに用いられるアスファルトは当然ながら強い骨材把握性能が要求され、高いタフネス、テナシティを有する改質アスファルトが使用されている。

【0008】改質アスファルトは、一般に原油の減圧蒸留残油であるストレートアスファルトに改質材を混合して製造されている。改質材としては、ゴムエマルジョン、熱可塑性樹脂などが用いられてきたが、ゴムエマルジョンはアスファルトの低温脆性の改善効果は大きいが耐流動性に対する改善効果は不十分である。一方、熱可塑性樹脂は、耐流動性改善効果は期待できるが、アスファルトに対する分散性が悪くアスファルト中に均一に分散させて改質アスファルトとすることが難しい。また、熱可塑性樹脂は、十分な温度と機械的作用でアスファルト中に分散させて改質アスファルトを製造した場合でも、加熱貯蔵時にアスファルトの相分離が起こりやすい。

【0009】以上のような問題を克服するために、最近では、アスファルトの改質材としてゴムと熱可塑性樹脂の中間的な性質を有する熱可塑性エラストマーと呼ばれる物質が用いられる事が多い。

【0010】熱可塑性エラストマーとは、いわゆる熱可塑性樹脂の部分とゴムの性質を有するエラストマー部分からなる高分子物質であり、代表的なものには、熱可塑性樹脂の部分がポリスチレンであり、エラストマー部分がポリブタジエンであるスチレン-ブタジエンスチレンブロックコポリマー(SBS)、あるいは熱可塑性樹脂の部分がポリスチレンであり、エラストマー部分がポリイソブレンであるスチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー(SIS)がある。

【0011】これらのSBSやSISは、ゴムエマルジョンなどに比較してアスファルトに対して優れた改質効果を発現し、また多くの熱可塑性樹脂に比較してアスファルトへの混合・分散性は改良されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、アスフ

ァルト舗装の耐流動性と骨材把握力を向上させ、わだち掘れに対する抵抗性を高めるために、アスファルトに改質材として熱可塑性エラストマーを混合した改質アスファルトの使用が一般的になりつつあるが、以下に述べるような問題点がある。

【0013】熱可塑性エラストマーは、一般的に熱可塑性樹脂と比べればアスファルトとの混合が容易といえるが、十分な耐流動性を有する改質アスファルトを製造するためには、できるだけ硬めの熱可塑性エラストマーを必要量、アスファルト中に混合しなければならない。ところが熱可塑性エラストマーの性質が硬くなればなるほど、また混合量が多くなればなるほどアスファルトとの均一な混合が難しくなる。したがって、所望の改質効果が得られる硬めの熱可塑性エラストマーを必要量アスファルトに混合することは、やはり困難なことである。

【0014】本発明は、改質アスファルトの製造に際して、混合の比較的容易な軟質な改質材を、従来の方法に比較して少量混合することで、既存の改質アスファルトと同等以上の性能を有する改質アスファルト及びその製造方法を提供するために為された。

【0015】本発明は、アスファルトを高分子物質によって改質するに際して、よりアスファルトとの混合が容易な、より軟質、かつより少量の高分子物質を用いて従来以上の改質効果が得られる改質アスファルト及びその製造方法を提供する。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題は、

1. アスファルトと不飽和結合を有する高分子物質の混合物に硫黄を反応させることにより得られる改質アスファルト、
2. アスファルト中に硫黄と不飽和結合を有する高分子物質の反応成分を含有する改質アスファルト、
3. 高分子物質が、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体（SBS）、またはスチレンーイソプレーンスチレンブロック共重合体（SIS）であることを特徴とする1又は2に記載する改質アスファルト、
4. SBSまたはSISがポリスチレン含有率10～40重量%であることを特徴とする3に記載する改質アスファルト、
5. アスファルトと不飽和結合を有する高分子物質の混合物100重量部に対して、温度120℃～180℃において、0.01～1.0重量部の硫黄を添加することによって改質アスファルトの製造方法、
6. 高分子物質がSBSまたはSISであることを特徴とする5に記載する改質アスファルトの製造方法、
7. SBSまたはSISがポリスチレン含有率10～40重量%であることを特徴とする6に記載する改質アスファルトの製造方法、によって達成される。

【0017】特に、本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、アスファルトと不飽和結合を有する高分子物質の混

合物100重量部に対して、温度120℃～180℃において、0.01～1.0重量部の硫黄を添加することによって改質効果が飛躍的に向上する事を見出し本発明を完成した。

【0018】更に、不飽和結合を有する高分子物質が、ポリブタジエンのブロックがポリスチレンのブロックに挟まれた構造を持つスチレンーブタジエーンスチレンのブロック共重合体（SBS）である場合、またはポリイソブレンのブロックがポリスチレンのブロックに挟まれた構造を持つスチレンーイソブレンーすチレンのブロック共重合体（SIS）である場合が好ましい。

【0019】またさらに、前記SBSまたはSISがポリスチレン含有率10～40重量%であるとアスファルトとの混合が容易であり、本発明の効果が著しく発揮される。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるアスファルトは、石油アスファルト、中でも針入度が40以上、100以下のものが特に好ましい。これに該当するものとしては、日本工業規格（JIS規格）K 2207に規定されている針入度グレード40～60、60～80、80～100のストレートアスファルトなどがある。アスファルトの針入度が40未満であると、得られるアスファルトバインダーの接着性が不足し、針入度が100を越えると、耐わだち掘れ性の改善効果が小さい。

【0021】本発明に用いられる不飽和結合を有する高分子物質とは、天然ゴム、あるいはブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどの重合体である各種合成ゴム、あるいは前述のSBS、SISなどで代表される熱可塑性エラストマーなどが含まれる。特にSBS、SISは、アスファルトの成分である飽和分、芳香族分といわれるオイル成分を吸収して膨潤する性質があり、アスファルトとの混合性がよく好ましい。中でもポリスチレン含有率が10～40重量%であるSBSまたはSISは、さらにこの傾向が強く特に好ましい。

【0022】本発明の要点の1つは、アスファルトと不飽和結合を有する高分子物質の混合物にたいして、硫黄を添加する事で改質効果が大幅に向上する点にある。

【0023】すなわち、従来大きな改質効果が得られないような比較的軟質な改質材を用いた場合、あるいは改質効果が発現するに至らないような少量の改質材を添加した場合においても十分な改質効果を得ることができるという点にある。

【0024】アスファルトと不飽和結合を有する高分子物質の混合割合は特に制限はないが、日本道路協会編集の“アスファルト舗装要綱”記載の改質アスファルトⅠ型の標準的性状を目標とするのであれば、アスファルト99～97重量部に対し、不飽和結合を有する高分子物質1～3重量部程度で十分である。

【0025】更に排水性舗装用バインダーとしての用途

に用いる場合には、上記混合物中の不飽和結合を有する高分子物質の混合割合を増加する事も可能である。

【0026】この混合物に、温度120℃～180℃において、硫黄を混合し、高分子物質の不飽和結合部分に硫黄の架橋反応を起こさせる。反応に要する時間は混合温度によるが、温度150℃の場合で、翼式攪拌機による攪拌の下で0.5～1時間程度である。尚、攪拌手段は問わず、ホモミキサー等によってもよい。

【0027】この反応によって高分子物質の弾性的性質が改善され剛性が増し、改質効果が飛躍的に向上する。 10

【0028】この硫黄の架橋反応を起こさせる温度は、120℃未満であるとアスファルトの粘性が高過ぎ、また硫黄の融点付近でもあり好ましくない。また180℃を越えると高分子物質の劣化が起こる恐れがあり、かつ硫黄の蒸気圧が高くなるのでやはり好ましくない。

【0029】硫黄の添加量は、アスファルトと不飽和結合を有する高分子物質の混合物100重量部に対して、0.01～1.0重量部が好ましい。硫黄の添加量が0.01重量部未満であると架橋密度が低過ぎて効果が小さい。また、1.0重量部を越えると架橋密度が高過ぎ 20 て脆性が大きくなり、伸度が小さくなってやはり好ましくない。

【0030】硫黄は粉末状の固体硫黄を添加する事が好ましいが、硫黄の形状等に特に制限はなく、熔融した液状硫黄を用いることもできる。

【0031】また、硫黄を添加する前にアスファルトと不飽和結合を有する高分子物質を十分均一に混合しておくことは本発明の必須要件ではないが、両者をある程度均一に混合した系に対して硫黄を添加したほうがより均 30 一な改質アスファルトを得るためには好ましい。

【0032】

【実施例】以下、実施例および比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0033】実施例1～21

針入度68（測定方法はJIS K 2207による。以下同じ）のストレートアスファルト99～95重量部、ポリスチレン含有率20重量%のスチレン-ブタジエンスチレンのブロック共重合体（SBS）1～5重

量部を温度170℃においてステンレスビーカー中で翼式攪拌機によって攪拌し、アスファルトとSBSの混合比が異なる混合物を得た。

【0034】各々の混合物100重量部に対して、温度150℃において、試薬用粉末硫黄0.1～0.75重量部を添加し、0.5時間攪拌し、硫黄とSBSの架橋反応を行った。

【0035】得られた改質アスファルトの性状を表1～5に実施例1～21として示す。

【0036】なお、改質アスファルトの性状の測定は、針入度、軟化点、伸度については、JIS K 2207に規定の方法に従って行った。また、タフネス、テナシティの測定は、社団法人日本道路協会編集発行の”舗装試験法便覧”記載の試験方法によった。

【0037】比較例1

実施例1～21で用いたストレートアスファルト99～95重量部、SBS1～5重量部の混合物の性状を表1～5に比較例1～5として示す。

【0038】これらの実施例と比較例によって本発明の効果は明らかである。

【0039】例えば表1における実施例1と比較例1について見ると、両者はいずれもアスファルトとSBSの混合比は99対1であるが、実施例の方はタフネスで2.8倍、テナシティで6.8倍の向上を示している。

【0040】本実施例のタフネス14.4N・m、テナシティ9.8N・mという値は、表5の比較例5におけるそれぞれの値を上回っていて、比較例5がアスファルトとSBSの混合比は95対5であることを考えると、まさに驚くべきことである。

【0041】また、表4には、アスファルトとSBSの混合比は97対3の場合を示しているが、実施例17と比較例4を比較すると、実施例の方は軟化点で11.5℃の上昇、タフネスで2.2倍、テナシティで3.6倍の増加を示している。

【0042】他の実施例についても、いずれも本発明の有効性を示していることが判る。

【0043】

【表1】

アスファルト-SBS混合物に対する硫黄の添加効果
(アスファルト/SBS混合比(重量) = 99/1)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
硫黄添加量*	0.1	0.2	0.3	0.5	0
針入度	53	54	52	53	52
軟化点、℃	51.5	51.0	51.0	51.0	50.0
伸度(15℃)、cm	90	65	59	55	> 150
タフネス、N・m	14.1	13.1	11.7	9.8	5.0
テナシティ、N・m	9.6	8.3	6.5	4.2	1.4

*硫黄添加量は、アスファルト-SBS混合物100重量部に対する硫黄の重量部

【0044】

＊ ＊【表2】

アスファルト-SBS混合物に対する硫黄の添加効果
(アスファルト/SBS混合比(重量) = 98.5/1.5)

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例2
硫黄添加量*	0.1	0.2	0.3	0.5	0.75	0
針入度	54	55	51	52	52	52
軟化点、℃	52.0	52.5	52.5	52.0	52.0	50.0
伸度(15℃)、cm	88	71	54	49	43	> 150
タフネス、N・m	19.7	20.0	15.8	12.9	8.3	5.1
テナシティ、N・m	14.8	14.4	10.2	7.4	3.2	1.4

*硫黄添加量は、アスファルト-SBS混合物100重量部に対する硫黄の重量部

【0045】

※ ※【表3】

アスファルト-SBS混合物に対する硫黄の添加効果
(アスファルト/SBS混合比(重量) = 98/2)

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例3
硫黄添加量*	0.1	0.2	0.3	0.5	0
針入度	51	52	52	52	49
軟化点、℃	53.0	54.0	53.0	53.5	51.5
伸度(15℃)、cm	96	102	66	57	> 150
タフネス、N・m	20.7	22.9	20.6	16.6	8.2
テナシティ、N・m	16.0	18.3	16.0	11.4	3.1

*硫黄添加量は、アスファルト-SBS混合物100重量部に対する硫黄の重量部

【0046】

【表4】

アスファルト-SBS混合物に対する硫黄の添加効果
(アスファルト/SBS混合比(重量) = 97/3)

	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 4
硫黄添加量*	0.1	0.2	0.3	0.5	0.75	0
針入度	48	52	52	47	46	49
軟化点、℃	54.0	56.5	63.5	64.0	59.5	52.5
伸度(15℃)、cm	95	90	67	40	24	> 150
タフネス、N・m	19.4	27.3	18.4	20.0	9.9	8.8
テナシティ、N・m	14.1	23.1	13.4	13.7	3.4	3.8

*硫黄添加量は、アスファルト-SBS混合物 100 重量部に対する硫黄の重量部

【0047】

* * 【表5】

アスファルト-SBS混合物に対する硫黄の添加効果
(アスファルト/SBS混合比(重量) = 95/5)

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	比較例 5
硫黄添加量*	0.1	0.2	0.3	0
針入度	45	46	46	44
軟化点、℃	73.5	76.5	80.5	70.0
伸度(15℃)、cm	93	90	80	110
タフネス、N・m	29.6	24.2	21.8	13.1
テナシティ、N・m	23.8	18.0	16.4	7.8

*硫黄添加量は、アスファルト-SBS混合物 100 重量部に対する硫黄の重量部

【0048】

【発明の効果】以上説明したように本発明は改質アスファルトの製造に際して、以下のような優れた効果を有する。

【0049】(1) 不飽和結合を有する高分子物質を改質材に用いてアスファルトを改質するに際して、改質材の高分子物質の性状が軟質すぎて改質効果が小さい場合でも、改質効果を飛躍的に向上させることができる。

【0050】(2) 不飽和結合を有する高分子物質を改*

※ 質材に用いてアスファルトを改質するに際して、改質材の高分子物質の配合量が少なく改質効果が小さい場合でも、本発明によれば改質効果を飛躍的に向上させることができ、併せて原料コストの低減が可能となる。

【0051】(3) 上記の改質高分子物質の性状が軟質な場合および改質材の高分子物質の配合量が少ない場合は、共にアスファルトと改質材高分子物質の混合は容易であり、改質アスファルトの製造に際して混合装置および製造条件の面でも大幅に合理化される。

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 直樹
神奈川県川崎市宮前区小台1-17-1 オレンジハイム鷺の宮232

(72)発明者 平澤 佳朗
神奈川県川崎市高津区末長628 アヴニール溝の口311

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.